

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>5</sup> :</b>  <b>C01B 33/34, B01J 29/28</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale: WO 92/12096</b>  <b>(43) Date de publication internationale: 23 juillet 1992 (23.07.92)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR91/01068 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 24 décembre 1991 (24.12.91) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 90/16529 27 décembre 1990 (27.12.90) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE [FR/FR]; 4, avenue de Bois-Préau, F-92502 Rueil-Malmaison (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement) :</b> JOLY, Jean-François [FR/FR]; 20, rue Béranger, F-75003 Paris (FR). CAULLET, Philippe [FR/FR]; 4, rue Kellermann, F-68110 Illzach (FR). GUTH, Jean-Louis [FR/FR]; 59, rue Bellevue, Brunstatt, F-68200 Mulhouse (FR). FAUST, Anne, Catherine [FR/FR]; 23, rue de Bourgogne, F-68200 Mulhouse (FR). BRUNARD, Nathalie [FR/FR]; 25, chemin des Grandes-Terres, F-01700 Miribel (FR). KOLENDA, Frédéric [FR/FR]; 20 bis, montée Sœur-Vially, F-69300 Caluire (FR).	<b>(74) Représentant commun:</b> INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE; 4, avenue de Bois-Préau, F-92502 Rueil-Malmaison (FR). <b>(81) Etats désignés:</b> AT (brevet européen), BE (brevet européen), CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), MC (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US. <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
<b>(54) Title: MFI-TYPE ZEOLITE AND PREPARATION METHOD THEREFOR</b> <b>(54) Titre: ZEOLITHE DE TYPE MFI ET SON PROCEDE DE PREPARATION</b> <b>(57) Abstract</b> <p>A synthetic crystalline MFI-type zeolite and a method for preparing same are described. Said zeolite is characterized in that it has a) the approximate formula (I): <math>M^{+(x+y)} [Si_{(96-(x+y))} Al_x Ga_y O_{192}]^{(x+y)}</math>, wherein M is an alkaline cation and/or an ammonium cation and/or a proton, x is a number between 0 and 24, y is a number between 0 and 24, and (x+y) is a number between 0.64 and 24, preferably between 1.88 and 19.2; b) an ammonium form having an X-ray diffraction pattern shown in table I of the description; and c) an ammonium form with a fluorine content of about 0.01-2.0 % wt., said zeolite having been synthesized in a fluoride medium in the absence of an organic agent.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>Zéolithe cristalline synthétique de type MFI et son procédé de préparation, ladite zéolithe étant caractérisée par: a) la formule générale approchée suivante <math>M^{+(x+y)} [Si_{(96-(x+y))} Al_x Ga_y O_{192}]^{(x+y)}</math>, où M représente un cation alcalin et/ou un cation ammonium, et/ou un proton x est un nombre compris entre 0 et 24, y est un nombre compris entre 0 et 24, (x+y) est un nombre compris entre 0,64 et 24 et de préférence entre 1,88 et 19,2; b) un diagramme de diffraction des rayons X de sa forme ammonium représenté dans le tableau I de la description; c) une teneur en fluor de sa forme ammonium comprise entre environ 0,01 et 2,0 % en poids, ladite zéolithe ayant été synthétisée en milieu fluorure et en l'absence d'agent organique.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MG	Madagascar
AU	Australie	FI	Finlande	ML	Mali
BB	Barbade	FR	France	MN	Mongolie
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Faso	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	GR	Grèce	NO	Norvège
BR	Brésil	HU	Hongrie	PL	Pologne
CA	Canada	IT	Italie	RO	Roumanie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	RU	Fédération de Russie
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CH	Suisse	KR	République de Corée	SE	Suède
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
DE	Allemagne	MC	Monaco	TG	Togo
DK	Danemark			US	Etats-Unis d'Amérique

ZEOLITHE DE TYPE MFI ET SON PROCEDE DE PREPARATION

La présente invention concerne une nouvelle zéolithe de type MFI et un procédé de préparation de cette zéolithe.

5 En raison de leurs propriétés de sélectivité géométrique et d'échange ionique, les zéolithes sont utilisées industriellement sur une large échelle, aussi bien en adsorption (par exemple séchage de gaz, séparation de paraffines linéaires et branchées) qu'en catalyse (par exemple craquage catalytique, hydrocraquage, isomérisation, oligomérisation).

10

Toutes les zéolithes de type MFI contenant les éléments Al et/ou Ga préparées jusqu'à présent ont été synthétisées soit en milieu alcalin (pH généralement supérieur à 9) en présence ou en absence d'agents organiques, soit en milieu fluorure (pH généralement inférieur à 10) en présence d'agents organiques.

15

Le milieu de synthèse fluorure peut en effet être utilisé pour obtenir la zéolithe MFI (FR-A-2567868, 2607128). Toutes les synthèses de zéolithes MFI en milieu fluorure selon l'art antérieur sont caractérisées par la présence dans le milieu réactionnel d'un agent organique : par exemple, tétrapropylammonium ( $\text{TPA}^+$ ) ou tétrapropylphosphonium. La forme protonée de la zéolithe s'obtient alors par calcination.

20

25 D'un point de vue économique notamment, il serait très profitable de pouvoir synthétiser la zéolithe MFI en absence de structurant organique.

25

30 Par rapport au milieu de synthèse alcalin ( $\text{OH}^-$ ), le milieu fluorure présente un certain nombre d'avantages très appréciables (voir par exemple J.L. GUTH, H. KESSLER et R. WEY, Proc. 7th Int. Zeolite Conf., Tokyo, août 17-22, 1986, p. 121). En effet, en milieu alcalin, la plupart des zéolithes synthétisées sont métastables : on risque donc au cours de la synthèse de voir apparaître des phases solides plus stables

30

et de précipiter des phases non désirées. Cette difficulté ne fait que s'accroître lorsque les quantités à préparer augmentent, c'est-à-dire lorsque l'on passe du stade laboratoire au stade industriel.

5                   Un avantage supplémentaire des synthèses réalisées en milieu fluorure par rapport à celles réalisées en milieu classique  $\text{OH}^-$  est de conduire à des solides dont les propriétés acides et d'échange ionique sont de natures différentes. Les catalyseurs acides préparés à partir de solides obtenus en milieu fluorure présentent des propriétés  
10 catalytiques améliorées. Il est à ce niveau très important de remarquer que la structure cristallographique d'un solide ne suffit pas pour définir entièrement ses propriétés, et plus particulièrement ses propriétés acides qui jouent un rôle primordial en catalyse.

15                   Contrairement à leurs homologues préparés en milieu basique en absence d'agent organique selon l'art antérieur, les zéolithes de type MFI selon l'invention contiennent du fluor après synthèse. Le fluor, comme nous le verrons plus loin, confère aux zéolithes MFI suivant l'invention des propriétés acides et d'échange ionique  
20 particulières.

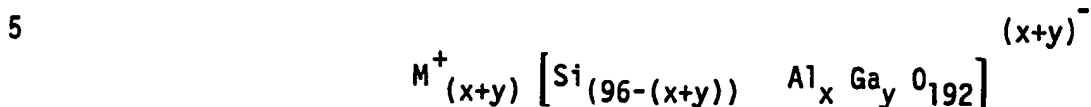
                  Contrairement aux zéolithes MFI synthétisées en milieu fluorure selon l'art antérieur, les zéolithes MFI selon l'invention sont préparées en absence totale d'agent structurant organique.

25                   L'invention a donc pour objet une nouvelle zéolithe cristalline synthétique de type MFI, ainsi qu'un procédé de synthèse en milieu fluorure et en absence d'agent organique de ladite zéolithe et qui confère de plus aux zéolithes selon l'invention des propriétés,  
30 particulièrement des propriétés acides, améliorées. La zéolithe MFI suivant l'invention peut être utilisée en adsorption et en catalyse.

La zéolithe cristalline synthétique de type MFI selon

l'invention est caractérisée par :

a) sa formule générale approchée suivante :



où M représente un cation alcalin et/ou un cation ammonium,  
et/ou un proton x est un nombre compris entre 0 et 24, y est un nombre  
10 compris entre 0 et 24, (x+y) est un nombre compris entre 0,64 et 24 et  
de préférence entre 1,88 et 19,2.

b) un diagramme de diffraction des rayons X de sa forme  
ammonium représenté dans le tableau I de la description,  
15

c) une teneur en fluor de sa forme ammonium comprise entre  
environ 0,01 et 2,0 % en poids, de préférence entre  
environ 0,02 et 1,0 % poids.

20 Elle est également caractérisée par le fait qu'elle a été  
synthétisée en milieu fluorure et en l'absence d'agent organique.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation de  
ladite zéolithe de type MFI, qui consiste notamment en ce que :

25

a) on forme un mélange réactionnel en solution ayant un pH  
inférieur à environ 9 et comprenant de l'eau, au moins  
une source de silice, au moins une source d'aluminium, au  
moins une source de gallium, au moins une source d'agent  
30 mobilisateur contenant des ions fluorures ( $F^{-}$ ), au moins  
une source de cations alcalins (notés  $A^{+}$ ), lesdits  
cations alcalins étant de préférence des cations sodium  
( $Na^{+}$ ), éventuellement au moins une source de cations  
ammonium ( $NH_4^{+}$ ), ledit mélange réactionnel ayant une

composition, en termes de rapport molaire, comprise dans les intervalles de valeurs suivants :

5                     $\text{Si}/(\text{Al}+\text{Ga})$  : 7-60, de préférence 14-50,  
                     $\text{F}^-/\text{Si}$  : 0,1-10, de préférence 0,1-8,  
                     $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$  : 5-25, de préférence 10-25,  
                     $\text{A}^+/\text{Si}$  : 0,1-10 de préférence 0,1-8,  
                     $\text{A}^+/(A^++\text{NH}_4^+)$  : 0,1-1, de préférence 0,3-1,

10                    b) on maintient ledit mélange réactionnel à une température de chauffage comprise entre environ 90 et environ 300 °C, de préférence entre environ 130 et environ 250 °C, jusqu'à ce que l'on obtienne un composé cristallin.

15                    On peut avantageusement chauffer le mélange réactionnel dans un autoclave revêtu intérieurement de polytétrafluoroéthylène (PTFE) entre environ 90 et environ 300 °C et, de préférence, entre environ 130 et environ 250 °C, pendant une durée qui peut varier de quelques heures à quelques jours (habituellement 8 à 1200 heures) selon la température  
20                    de réaction retenue, jusqu'à l'obtention d'un solide cristallisé que l'on sépare des eaux-mères généralement par filtration et qui est ensuite lavé par exemple à l'eau distillé.

25                    De manière avantageuse, on peut préparer ledit mélange réactionnel à un pH compris entre environ 4 et environ 9 et, de manière préférée, entre environ 6 et environ 9.

30                    Selon un mode préféré de préparation des zéolithes de type MFI suivant l'invention, les rapports molaires des constituants du mélange réactionnel sont compris dans les intervalles de valeurs suivants :

Si/(Al+Ga) : 14-40

F<sup>-</sup>/Si : 0,2-5

H<sub>2</sub>O/Si : 10-20

A<sup>+</sup>/Si : 0,2-5

A<sup>+</sup>/(A<sup>+</sup>+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) : 0,5-1.

5

On peut éventuellement ajouter audit mélange réactionnel au moins un sel complémentaire dans un rapport molaire sel complémentaire/SiO<sub>2</sub> compris généralement entre 0,1 et 0,4 et, de préférence, entre 0,2 et 0,5 et/ou au moins un germe de la zéolithe formée selon l'invention dans un rapport pondéral cristal de zéolithe/SiO<sub>2</sub> compris généralement entre 0,01 et 0,1 et, de manière préférée, entre 0,02 et 0,03, de telle sorte que la morphologie, la taille des cristaux ainsi que la cinétique de cristallisation peuvent être avantageusement contrôlées.

10

15

On peut travailler avantageusement en milieu agité, ce qui peut permettre de diminuer considérablement le temps de réaction.

20

Le pH du milieu réactionnel, inférieur à environ 9, peut être obtenu soit directement à partir de l'un ou plusieurs des réactifs mis en oeuvre, soit par l'ajout d'un acide, d'une base, d'un sel acide, d'un sel basique ou d'un mélange tampon complémentaire.

25

De nombreuses sources de silice peuvent être utilisées. On peut citer notamment les silices sous forme d'hydrogels, d'aérogels, de suspensions colloïdales, ainsi que les silices résultant de la précipitation de solutions de silicates solubles ou de l'hydrolyse d'esters siliciques comme l'ester tétraéthylique de l'acide orthosilicique Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> ou de complexes comme le fluorosilicate de sodium Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> ou d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SiF<sub>6</sub>.

30

Parmi les sources d'aluminium utilisées, on choisira de préférence (1) le chlorure d'aluminium hydraté (AlCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O), le nitrate



d'aluminium nonahydraté ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), le sulfate d'aluminium à 16 molécules d'eau ou le fluorure d'aluminium trihydraté  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . On peut également citer les alkoxydes.

5 Par ailleurs, au lieu de partir de sources séparées de silice et d'aluminium, on peut également prendre des sources où les deux éléments sont combinés comme par exemple un gel aluminosilicaté fraîchement précipité.

10 Les sources de gallium utilisées sont, par exemple :

- les hydroxydes, les hydroxyoxydes et oxydes de gallium, les gallates et différents esters.

15 - les sels de gallium (sulfate, nitrate, chlorure, fluorure, acétate par exemple),

20 Il est également possible d'utiliser les sources contenant les éléments silicium et gallium associés tels par exemple des verres ou des co-gels.

25 Il est possible d'utiliser des sources où les éléments gallium et aluminium sont associés comme par exemple des gels obtenus par co-précipitation d'hydroxyde ou d'oxyhydroxydes de gallium et d'aluminium.

30 Il est également possible d'utiliser des sources où les éléments gallium, aluminium et silicium sont associés comme par exemple des gels amorphes, des verres ou des galloaluminosilicates cristallisés parmi lesquels on peut citer les argiles et les zéolithes.

Les anions fluorures  $\text{F}^-$  peuvent être introduits sous forme de métaux alcalins ou de sels d'ammonium comme par exemple  $\text{NaF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  ou sous forme d'acide comme  $\text{HF}$  ou encore sous forme de composés

hydrolysables pouvant libérer des anions fluorures dans l'eau comme le fluorure de silicium  $\text{SiF}_4$  ou la fluorosilicate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  ou de sodium  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .

- 5 Les acides ou sels acides, les bases ou sels basiques ajoutés éventuellement pour amener le pH parmi les acides courant comme, par exemple,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ou les sels acides comme, par exemple,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ,  $\text{KHF}_2$ ,  $\text{NaHSO}_4$ , les bases courantes comme, par exemple,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaHS}$  ou les mélanges tampons comme, par exemple, 10  $(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{CH}_3\text{COONa})$  ou  $(\text{NH}_4\text{OH}, \text{NH}_4\text{Cl})$ .

Le procédé de préparation des zéolithes de type MFI selon l'invention peut en outre comprendre, consécutivement aux étapes a) et b) mentionnées précédemment, au moins l'une des deux étapes suivantes :

15

- c) on fait subir au composé obtenu à l'étape b) un traitement d'échange(s) ionique(s) par des cations ammonium  $(\text{NH}_4^+)$ ,

20

- d) on calcine le composé obtenu à l'étape b) (dans le cas où on n'effectue pas d'étape c)) ou à l'étape c) à une température supérieure à environ  $350^\circ\text{C}$ , de préférence supérieure à environ  $450^\circ\text{C}$  et avantageusement comprise entre  $520$  et  $750^\circ\text{C}$ , généralement sous atmosphère de gaz sec, comme par exemple de l'air ou un gaz inerte.

25

On peut introduire dans la zéolithe de structure MFI selon l'invention, par des techniques d'échanges ioniques bien connues dans l'art antérieur, au moins un élément de la classification périodique des 30 éléments, dont les cations peuvent être préparés en milieu aqueux et choisi parmi les groupes IIA, IIIA, IB, IIB, IIIB, IVB, VIII de la classification périodique des éléments. On citera à titre d'exemple les cations alcalins ou alcalino-terreux, les cations de terres rares,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}$  et  $\text{Pt}^{\text{II}}$ .

L'identification des zéolithes de type MFI suivant l'invention peut se faire de manière aisée à partir de leur diagramme de diffraction des rayons X de leur forme ammonium. Ce diagramme de diffraction peut être obtenu à l'aide d'un diffractomètre en utilisant la méthode classique des poudres avec le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre. Un étalon interne permet de déterminer précisément les valeurs des angles  $2\theta$  associées aux pics de diffraction. Les distances interréticulaires  $d_{hkl}$ , caractéristiques de l'échantillon, sont calculées à partir de la relation de Bragg. L'estimation de l'erreur de mesure  $\Delta(d_{hkl})$  sur  $d_{hkl}$  se calcule en fonction de l'erreur absolue  $\Delta(2\theta)$  affectée à la mesure de  $2\theta$  par la relation de Bragg. En présence d'un étalon interne, cette erreur est minimisée et prise couramment égale à  $\pm 0,05^\circ$ . L'intensité relative  $I/I_0$  affectée à chaque valeur de  $d_{hkl}$  est estimée à partir de la hauteur du pic de diffraction correspondant. Cette dernière peut également être déterminée à partir d'un cliché obtenu à l'aide d'une chambre de Debye-Scherrer.

Le tableau I représente le diagramme de diffraction des rayons X caractéristique de la forme ammonium de la zéolithe de type MFI selon l'invention. Dans la colonne des  $d_{hkl}$  on a représenté les valeurs des distances interréticulaires  $d_{hkl}$ . Chacune de ces valeurs doit être affectée de l'erreur de mesure généralement comprise entre  $\pm 0,07$  et  $\pm 0,02$  suivant la valeur de  $2\theta$  ( $d_{hkl}$  est exprimée en Angströms,  $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m}$ ).

La zéolithe de structure MFI selon l'invention, contenant éventuellement au moins un élément de la classification périodique décrit précédemment, peut être utilisée seule ou en mélange avec une matrice au sein d'un catalyseur.

Ladite zéolithe peut par exemple, après synthèse et modification (par exemple passage à la forme hydrogène par échange(s) puis calcination sous air), être mise en forme en utilisant une matrice qui peut être inerte ou active pour la réaction à promouvoir.

Les matrices que l'on emploie sont généralement choisies dans le groupe formé par les argiles, les alumines, la silice, la magnésie, la zircone, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore et toute combinaison d'au moins deux des composés précités comme la silice-alumine, la silice-magnésie etc.

5 Toutes les méthodes connues d'agglomération et de mise en forme sont applicables, telles que par exemple, l'extrusion, le pastillage, la coagulation en goutte etc.

10 Le catalyseur possède alors une teneur pondérale en zéolithe de type MFI selon l'invention généralement comprise entre 1 et 99,5 %, de préférence entre 20 et 95 % et une teneur pondérale en matrice généralement comprise entre 0,5 et 99 %, de préférence entre 5 et 80 %.

15 Le catalyseur contenant la zéolithe de structure MFI selon l'invention peut renfermer en outre une fonction hydrogénante ou composé de métal choisi parmi les groupes IA, IIIA, VIB (Cr, Mo, W) et VIII (Pt, Pd ou/et Ni par exemple) de la classification périodique des éléments. Ledit métal ou composé de métal est déposé sur la zéolithe par toute méthode connue de l'homme du métier.

TABLEAU I

$d_{hkl} (\text{\AA})$	$I/I_0$
11.14	66
9.99	43
9.72	18
7.44	7
6.71	11
6.37	11
5.99	17
5.70	13
5.58	17
5.38	6
5.14	6
4.98	11
4.62	9
4.37	16
4.27	13
4.10	11
4.01	14
3.86	100
3.82	94
3.75	62
3.73	66
3.65	33
3.60	10
3.49	13
3.45	14
3.36	13
3.32	17
3.05	16
2.98	21
2.95	10

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

5

#### EXEMPLE I

10 Dans un autoclave de 0,5 litre en monel (alliage de cuivre et de nickel), on dissout 50,4 g de NaF (1,2 mole) à température ambiante dans 270 g d'eau (15 moles) ; à cette solution sont alors ajoutés sous agitation et successivement 74,45 g de "tixolex 28" échangé par  $\text{NH}_4$  de rapport Si/Al=7,45 et 0,75 g de cristaux de zéolithe MFI synthétisée en milieu fluorure et non calcinée (soit environ 1,4 % en poids de la silice engagée).

15

La composition du mélange réactionnel en termes de rapport molaire est la suivante :

20  $\text{Si/Al} = 7,45$  ;  $\text{F}^-/\text{Si} = 1,36$  ;  $\text{H}_2\text{O/Si} = 17$  ;  $\text{Na}^+/\text{Si} = 1,36$

Le pH du mélange réactionnel est d'environ 8.

25 Le mélange est porté à la température de 200 °C et est maintenu à cette température sous agitation lente pendant 44 heures.

Après cette synthèse, le solide est recueilli par filtration, lavé à l'eau distillée, séché à l'étuve à 80 °C pendant 24 heures.

30

Le produit obtenu est cristallisé sous forme de zéolithe MFI, comme le montre le diagramme de diffraction des rayons X de sa forme ammonium (obtenue par échanges ioniques avec des cations ammonium) qui est caractéristique de la zéolithe MFI. Son rapport molaire

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , déterminé par analyse chimique, est de 15,1, et le volume de sa maille élémentaire est de  $5,410 \text{ nm}^3$ . La teneur pondérale en fluor de sa forme ammonium est de 1,0 %.

5

## EXEMPLE 2

Dans un autoclave de 0,5 litre en monel (alliage de cuivre et de nickel), on dissout 50,4 g de NaF (1,2 moles) à température ambiante dans 270 g d'eau (15 moles) ; à cette solution sont alors ajoutés sous agitation et successivement 74 g de "tioxlex 28" traité par  $\text{HNO}_3$  de rapport Si/Al = 14,6, 0,74 g de cristaux de zéolithe MFI synthétisée en milieu fluorure et non calcinée.

15

La composition du mélange réactionnel en termes de rapport molaire est la suivante :

$$\text{Si/Al} = 14,6 ; \text{F}^-/\text{Si} = 1,36 ; \text{H}_2\text{O/Si} = 16$$

20

Le pH du mélange réactionnel est d'environ 7,5.

Le mélange est porté à la température de  $200^\circ\text{C}$  et est maintenu à cette température sous agitation lente pendant 44 heures.

25

Après cette synthèse, le solide est recueilli par filtration, lavé à l'eau distillée, séché à l'étuve à  $80^\circ$  pendant 24 heures.

30

Le produit obtenu est cristallisé sous forme de zéolithe MFI, comme le montre le diagramme de diffraction des rayons X de sa forme ammonium qui est caractéristique de la zéolithe MFI. Son rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , déterminé par analyse chimique, est de 18,0, et le volume de sa maille élémentaire est de  $5,408 \text{ nm}^3$ . La teneur pondérale en fluor de sa forme ammonium est de 0,5 %.

35

EXEMPLE 3 :

5 Dans un autoclave en Monel de 1 litre on dissout 50,4 g de NaF (1,2 moles) à température ambiante dans 450 g d'eau (25 moles) ; à cette solution sont alors ajoutés sous agitation et successivement 60 g de silice Merk ( 1mole), 15,6 g de  $\gamma$   $\text{Al}(\text{OH})_3$  (0,2 moles), et 0,60 g de cristaux de MFI synthétisée en milieu fluorure et non calcinée.

10 La composition du mélange réactionnel en termes de rapport molaire est la suivante :

$$\text{Si/Al} = 5 ; \text{F}^-/\text{Si} = 1,2 ; \text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 25 ; \text{Na} / \text{Si} = 1,20$$

15 Le mélange est porté à 200 °C pendant 45 heures.

Après cette synthèse, le solide est recueilli par filtration, lavé à l'eau distillée, séché à l'étuve à 80 °C, 24 heures.

20 Le produit obtenu est caractérisé par le diagramme de diffraction des rayons X de sa forme ammonium semblable à celui du tableau I. Son rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est de 11. La teneur pondérale en fluor de sa forme ammonium est de 0,75 %.



EXEMPLE 4

Dans un autoclave de 1 litre, on dissout 50,4 g de NaF (1,2 moles) à température ambiante dans 450 g d'eau (25 moles) ; à cette solution sont alors ajoutés 60 g de silice Merk (1 mole, 16,9 g de  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  (0,14 mole, préparé à partir de  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  par hydrolyse avec  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) et 0,6 g de cristaux de MFI synthétisée en milieu fluorure.

$$\text{Si/Ga} = 7 ; \text{F}^-/\text{Si} = 1,2 ; \text{H}_2\text{O/Si} = 25$$

Le mélange est porté à 200 °C pendant 45 heures.

Après cette synthèse, le solide est recueilli par filtration, lavé à l'eau distillée, séché à l'étuve à 80 °C, 24 heures.

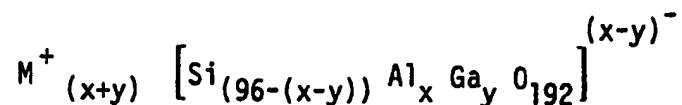
Le produit obtenu est caractérisé par le diagramme de diffraction des rayons X de sa forme ammonium semblable à celui du tableau I. Son rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3$  est de 17. La teneur pondérale en fluor de sa forme ammonium est de 0,75 %.

REVENDICATIONS

1. Zéolithe cristalline synthétique de type MFI caractérisée par :

a) sa formule générale approchée suivante :

5



10

où M représente un cation alcalin et/ou un cation ammonium, et/ou un proton X est un nombre compris entre 0 et 24, y est un nombre compris entre 0 et 24, (x+y) est un nombre compris entre 0,64 et 24.

b) un diagramme de diffraction des rayons X de sa forme ammonium représenté dans le tableau I de la description,

15

c) une teneur en fluor de sa forme ammonium comprise entre environ 0,01 et 2,0 % en poids, ladite zéolithe ayant été synthétisée en milieu fluorure et en l'absence d'agent organique.

20

2. Zéolithe selon la revendication 1 caractérisée en ce que (x+y) est un nombre compris entre 1,88 et 19,2.

25

3. Zéolithe selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisée en ce que la teneur en fluor de sa forme ammonium est comprise entre environ 0,02 et 1,0 % en poids.

30

4. Zéolithe selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce qu'elle renferme au moins un élément choisi parmi les groupes IIA, IIIA, IB, IIB, IIIB, IVB et VIII de la classification périodique des

éléments et dont les cations peuvent être préparés en milieu aqueux.

5. Zéolithe suivant la revendication 4 caractérisée en ce que ledit élément est choisi dans le groupe formé par les alcalins, les alcalino-terreux, les terres rares, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, l'argent, le platine et le gallium.
6. Catalyseur renfermant une zéolithe selon l'une des revendications 1 à 5 et une matrice.
7. Catalyseur renfermant une zéolithe selon l'une des revendications 1 à 5, une matrice et au moins un métal ou/et composé de métal choisi parmi les groupes IA, IIIA, VIB et VIII de la classification périodique des éléments.
8. Catalyseur selon la revendication 7 dans lequel ledit métal est choisi parmi le groupe formé par le chrome, le molybdène, le tungstène, le gallium, le platine, le palladium et le nickel.
9. Procédé de préparation d'une zéolithe selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que :
- a) on forme un mélange réactionnel en solution ayant un pH inférieur à environ 9 et comprenant de l'eau, au moins une source de silice, au moins une source d'aluminium, au moins une source de gallium, au moins une source d'agent mobilisateur contenant des ions fluorures au moins une source de cations alcalins  $A^+$ , éventuellement au moins une source de cations ammonium, ledit mélange réactionnel ayant une composition, en termes de rapport molaire, comprise dans les intervalles de valeurs suivants :

$Si/(Al+Ga) : 1-60$

$F^-/Si : 0,1-10$

$H_2O/Si : 5-100$

$$A^+/Si : 0,1-10$$

$$A^+/(A^+ + NH_4^+) : 0,1-1$$

5           b) on maintient ledit mélange réactionnel à une température de chauffage comprise entre environ 90 et environ 300 °C jusqu'à ce que l'on obtienne un composé cristallin.

10       10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel, dans l'étape a), ledit mélange réactionnel a une composition, en termes de rapport molaire, comprise dans les intervalles de valeurs suivants :

15                           Si/(Al+Ga) : 2-50  
                              F<sup>-</sup>/Si : 0,1-10  
                              H<sub>2</sub>O/Si : 10-50  
                              A<sup>+</sup>/Si : 0,1-8  
                              A<sup>+</sup>/(A<sup>+</sup>+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) : 0,3-1

20       11. Procédé selon l'une des revendications 9 et 10 dans lequel, dans l'étape a), le pH dudit mélange réactionnel est compris entre environ 4 et environ 9.

25       12. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11 dans lequel lesdits cations alcalins sont des cations sodium Na<sup>+</sup>.

30       13. Procédé selon l'une des revendications 9 à 12 comprenant en outre au moins l'une des deux étapes suivantes :

          c) on fait subir au composé obtenu à l'étape b) un traitement d'échange(s) ionique(s) par des cations ammonium,

d) on calcine le composé obtenu à l'étape b) ou à l'étape c) à une température supérieure à environ 350 °C.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 91/01068

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) * According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 5px;"> <span>Int. Cl.<sup>5</sup> C01B33/34;</span> <span>B01J29/28</span> </div>																							
<b>II. FIELDS SEARCHED</b> <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">Minimum Documentation Searched <sup>7</sup></div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <th style="width: 25%;">Classification System</th> <th style="width: 75%;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="height: 40px; vertical-align: top;">Int. Cl.<sup>5</sup></td> <td style="vertical-align: top;">C01B</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup></div>			Classification System	Classification Symbols	Int. Cl. <sup>5</sup>	C01B																	
Classification System	Classification Symbols																						
Int. Cl. <sup>5</sup>	C01B																						
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category <sup>9</sup></th> <th style="width: 60%;">Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup></th> <th style="width: 30%;">Relevant to Claim No. <sup>13</sup></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="vertical-align: top;">           CHEMICAL ABSTRACTS; vol. 104, No.10,            10 March 1986, Columbus, Ohio, US;            abstract No. 75827Z,            ZHAO, ZHENHUA: "SYNTHESIS OF ZSM-5 ZEOLITE WITH            A NEW METHOD"            page 449; column G;            &amp;HUNAN SHIFAN DAXUE XUEBAO, ZIRAN KEXUEBAN 1985,            8(3), 60-66            see abstract  <div style="text-align: center;">---</div> </td> <td style="vertical-align: top; text-align: center;">1,9</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="vertical-align: top;">           EP, A, 0 306 238 (MOBIL OIL CORP.) 8 March 1989  <div style="text-align: center;">---</div> </td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="vertical-align: top;">           EP, A, 0 402 801 (VEREINIGTE ALUMINIUM-WERKE AG)            19 December 1990  <div style="text-align: center;">---</div> </td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="vertical-align: top;">           EP, A, 0 342 075 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE)            15 November 1989  <div style="text-align: center;">---</div> </td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="vertical-align: top;">           EP, A, 0 337 479 (DEGGENDORFER WERFT UND EISENBAU            GMBH) 18 October 1989  <div style="text-align: center;">---</div> </td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: right; padding-top: 20px;">-/-</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>	A	CHEMICAL ABSTRACTS; vol. 104, No.10, 10 March 1986, Columbus, Ohio, US; abstract No. 75827Z, ZHAO, ZHENHUA: "SYNTHESIS OF ZSM-5 ZEOLITE WITH A NEW METHOD" page 449; column G; &HUNAN SHIFAN DAXUE XUEBAO, ZIRAN KEXUEBAN 1985, 8(3), 60-66 see abstract <div style="text-align: center;">---</div>	1,9	A	EP, A, 0 306 238 (MOBIL OIL CORP.) 8 March 1989 <div style="text-align: center;">---</div>		A	EP, A, 0 402 801 (VEREINIGTE ALUMINIUM-WERKE AG) 19 December 1990 <div style="text-align: center;">---</div>		A	EP, A, 0 342 075 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 15 November 1989 <div style="text-align: center;">---</div>		A	EP, A, 0 337 479 (DEGGENDORFER WERFT UND EISENBAU GMBH) 18 October 1989 <div style="text-align: center;">---</div>		-/-		
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>																					
A	CHEMICAL ABSTRACTS; vol. 104, No.10, 10 March 1986, Columbus, Ohio, US; abstract No. 75827Z, ZHAO, ZHENHUA: "SYNTHESIS OF ZSM-5 ZEOLITE WITH A NEW METHOD" page 449; column G; &HUNAN SHIFAN DAXUE XUEBAO, ZIRAN KEXUEBAN 1985, 8(3), 60-66 see abstract <div style="text-align: center;">---</div>	1,9																					
A	EP, A, 0 306 238 (MOBIL OIL CORP.) 8 March 1989 <div style="text-align: center;">---</div>																						
A	EP, A, 0 402 801 (VEREINIGTE ALUMINIUM-WERKE AG) 19 December 1990 <div style="text-align: center;">---</div>																						
A	EP, A, 0 342 075 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 15 November 1989 <div style="text-align: center;">---</div>																						
A	EP, A, 0 337 479 (DEGGENDORFER WERFT UND EISENBAU GMBH) 18 October 1989 <div style="text-align: center;">---</div>																						
-/-																							
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>																							
<b>IV. CERTIFICATION</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">           Date of the Actual Completion of the International Search  <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">30 March 1992 (30.03.92)</div> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">           Date of Mailing of this International Search Report  <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">3 April 1992 (03.04.92)</div> </td> </tr> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">           International Searching Authority  <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">European Patent Office</div> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">           Signature of Authorized Officer  <div style="height: 40px;"></div> </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">30 March 1992 (30.03.92)</div>	Date of Mailing of this International Search Report <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">3 April 1992 (03.04.92)</div>	International Searching Authority <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">European Patent Office</div>	Signature of Authorized Officer <div style="height: 40px;"></div>																	
Date of the Actual Completion of the International Search <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">30 March 1992 (30.03.92)</div>	Date of Mailing of this International Search Report <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">3 April 1992 (03.04.92)</div>																						
International Searching Authority <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">European Patent Office</div>	Signature of Authorized Officer <div style="height: 40px;"></div>																						

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, No. 18, 3 November 1986, Columbus, Ohio, US; abstract No. 155556W, "DIRECT SYNTHESIS OF ZSM-5 ZEOLITE" page 149, column G; & CN 85100463 (10-02-1986) see abstract	
A	--- EP, A, 0 124 271 (THE BRITISH PETROLEUM CO.) 7 November 1984 -----	

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. FR 9101068  
SA 55671**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 30/03/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0306238	08-03-89	AU-A- 2102588	02-03-89
		JP-A- 1164718	28-06-89
EP-A-0402801	19-12-90	DE-A- 3919400	10-01-91
		AU-A- 5698090	20-12-90
		CA-A- 2018690	14-12-90
		JP-A- 3088712	15-04-91
EP-A-0342075	15-11-89	FR-A- 2631327	17-11-89
		DE-U- 6890049	16-01-92
		JP-A- 2018318	22-01-90
EP-A-0337479	18-10-89	DE-A- 3812592	26-10-89
		JP-A- 2009710	12-01-90
EP-A-0124271	07-11-84	AU-B- 573737	23-06-88
		AU-A- 2615684	04-10-84
		CA-A- 1214765	02-12-86
		WO-A- 8403879	11-10-84
		JP-T- 60501357	22-08-85
		US-A- 4761511	02-08-88



**I. CLASSEMENT DE L'INVENTION** (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>7</sup>

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

CIB 5 C01B33/34; B01J29/28

**II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**Documentation minimale consultée<sup>8</sup>

Système de classification

Symboles de classification

CIB 5

C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté

**III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**<sup>10</sup>

Catégorie °	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, <sup>12</sup> des passages pertinents <sup>13</sup>	No. des revendications visées <sup>14</sup>
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 104, no. 10, 10 Mars 1986, Columbus, Ohio, US; abstract no. 75827Z, ZHAO, ZHENHUA: 'SYNTHESIS OF ZSM-5 ZEOLITE WITH A NEW METHOD' page 449 ; colonne G ; & HUNAN SHIFAN DAXUE XUEBAO, ZIRAN KEXUEBAN 1985, 8(3), 60-66 voir abrégé	1,9
A	EP,A,0 306 238 (MOBIL OIL CORP.) 8 Mars 1989	
A	EP,A,0 402 801 (VEREINIGTE ALUMINIUM-WERKE AG) 19 Décembre 1990	
A	EP,A,0 342 075 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 15 Novembre 1989	

° Catégories spéciales de documents cités:<sup>11</sup>

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.

"A" document qui fait partie de la même famille de brevets

**IV. CERTIFICATION**

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 MARS 1992

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

- 3. 04. 92

Administration chargée de la recherche internationale

OFFICE EUROPEEN DES BREVETS

Signature du fonctionnaire autorisé

RIGONDAUD B.P.

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS <sup>14</sup>(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUEES SUR LA  
DEUXIEME FEUILLE)

Catégorie <sup>15</sup>	Identification des documents cités, <sup>16</sup> avec indication, si nécessaire des passages pertinents <sup>17</sup>	No. des revendications visées <sup>18</sup>
A	EP,A,0 337 479 (DEGGENDORFER WERFT UND EISENBAU GMBH) 18 Octobre 1989 ---	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 18, 3 Novembre 1986, Columbus, Ohio, US; abstract no. 155556W, 'DIRECT SYNTHESIS OF ZSM-5 ZEOLITE' page 149 ; colonne G ; & CN 85100463 (10-02-1986) voir abrégé ---	
A	EP,A,0 124 271 (THE BRITISH PETROLEUM CO.) 7 Novembre 1984 ---	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9101068  
SA 55671

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets. 30/03/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP-A-0306238	08-03-89	AU-A-	2102588	02-03-89
		JP-A-	1164718	28-06-89
EP-A-0402801	19-12-90	DE-A-	3919400	10-01-91
		AU-A-	5698090	20-12-90
		CA-A-	2018690	14-12-90
		JP-A-	3088712	15-04-91
EP-A-0342075	15-11-89	FR-A-	2631327	17-11-89
		DE-U-	6890049	16-01-92
		JP-A-	2018318	22-01-90
EP-A-0337479	18-10-89	DE-A-	3812592	26-10-89
		JP-A-	2009710	12-01-90
EP-A-0124271	07-11-84	AU-B-	573737	23-06-88
		AU-A-	2615684	04-10-84
		CA-A-	1214765	02-12-86
		WO-A-	8403879	11-10-84
		JP-T-	60501357	22-08-85
		US-A-	4761511	02-08-88

EPO FORM P0472